

.....
論 文
.....

UDC 621.793.5 : 669.586.5 : 669.14

連続溶融亜鉛メッキにおける溶融亜鉛中の Al の影響*

山口 洋**・久松 敬 弘***

Dissolution of Iron in Molten Zinc in Continuous Sheet Galvanizing

Hiroshi YAMAGUCHI and Yoshihiro HISAMATSU

Synopsis:

In continuous sheet galvanizing process, dissolution of iron into molten zinc results in a fairly great amount of dross. In order to decrease the harmful dross, the amounts of dissolved iron into galvanizing bath have been measured in several conditions.

(1) According to our method studied here the iron loss by the reaction between molten zinc and solid iron is divided into two quantitative terms; a quantity dissolved and that in alloy layer.

(2) Under a condition which corresponds to the practical continuous sheet galvanizing process, the above mentioned quantities are both in the range of 0.1~0.5 g/m². For example, in the case of 10 seconds immersion in a 0.18% Al bath, quantity of dissolved iron is 0.39±0.09 g/m² and the quantity of iron in alloy layer is 0.24±0.10 g/m².

(3) The quantity of dissolved iron obtained here corresponds fairly well to the amount of dross formed in practical processes.

(4) The incubation period is 0.5~1 min or 5 min depending on the phase in alloy layer; the former corresponds to δ phase and the latter to Fe₂Al₅ phase.

(Received Mar. 14, 1972)

1. 結 言

従来溶融亜鉛メッキに関する研究は少なくないが、いずれも実験系が固体の Fe と溶融状態の Zn との相互反応であり系が複雑なことから、定量的な解析が十分であるとは思われない。ことに近年生産量が伸びている連続溶融亜鉛メッキにおけるように、Zn 中に微量 (通常 0.1~0.2%) の Al を添加したメッキ浴に関する研究は、Al を添加していないいわゆるドブ漬けメッキに関する研究に比較して少ない。

著者らは、溶融亜鉛メッキにおいてメッキ釜中に発生するドロス (Fe-Zn または Fe-Al 化合物からなる) を減少させることを第 1 目的として研究を行なっている。今回は Zn 浴中の Al 濃度による、溶融 Zn と固体 Fe との相互反応に対する影響についての基礎的な究明を行なった結果を報告する。

Fe を溶融 Zn 中へ浸漬すると Fe 表面には Fe-Zn 化合物または Fe-Al 化合物からなるいわゆる合金層が形成され、さらに Fe は Zn 浴中へ溶出する。すなわち Fe-Zn の相互反応とは、この合金層の形成と鉄溶出の 2 つ

の現象とからなっている。しかし従来の研究ではこの 2 つの現象を分離せず、単にこの 2 つの現象による Fe の変化量を、試験前と試験後合金層を含めてメッキ層を溶解し去った鋼片との重量差から鉄減量 (iron weight loss) という形で求めているものが大部分である。ことに Al を添加した浴については、Al によりこの相互反応の量が著しく減少することが知られているのみで、定量的な値^{1)~4)}はあまり求められていない。著者らはメッキ中に Fe-Zn 界面に形成される合金層を観察し鉄減量を求めるのみでは、鉄溶出によつて決定されるドロス形成量に対する究明が不可能であることから、鉄減量を合金層形成量を示す合金層中の鉄量と鉄溶出量とに分離して測定することにした。なおこのような考えにもとづく研究は、すでに SEBISTY ら⁴⁾⁵⁾によつて一部行なわれている。しかし SEBISTY らの研究は、鉄溶出量を求めようというはつきりした目的をもつていなかった点、4.1 に述べる塩

* 昭和 46 年 4 月 本会講演大会にて発表

昭和 47 年 3 月 14 日受付

** 三井金属鉱業(株)中央研究所

*** 東京大学工学部冶金学科 工博

化アンチモン法によつて実験を行なつているので数値の精度に問題がある点 (合金層中の鉄量の方が鉄減量より大きく出ている場合もある)⁹⁾, 浴中の Al 濃度を変化させる水準数が少ない点などさらに研究を進めるべき問題点が多い。

またメッキ処理中に鋼板とメッキ浴の界面に形成される合金層の光学顕微鏡による観察は, 従来数多く行なわれてきている。しかし従来の研究結果は系統的な観察結果の整理が不十分と考えられるので, 合金層の光学顕微鏡による観察も同時に行ないこれを整理した。また実用との関連が深い 0.1~0.2% の Al を含むメッキ浴中に短時間鋼板を浸漬した場合に形成される合金層の観察は, 合金層がとくに薄いため従来の光学顕微鏡観察によつては明りような写真をとることが困難であつた。われわれはこの範囲の条件のもとで形成される合金層に関しては, 2 段レプリカ法による電子顕微鏡観察をも行なつたのでその結果も報告する。

なおメッキ浴用亜鉛地金中に通常含有されている不純物元素である Pb, Cd, Fe の Fe-Zn 相互反応に対する影響も調べた。

2. 試料と実験方法

用いた試料は, Zn は電気亜鉛, Fe は実用との関連から市販鋼板 SPC-1 材の焼なまし摩き板 (C 0.04%, Mn 0.28%, S 0.023%, P 0.014%), Al は普通純度アルミニウム地金を用いた。メッキ浴は Zn を黒鉛ルツボ中に溶解後, 0.22% の電気鉛を添加し, その後所定量の Al をあらかじめ作成した 10% Al-Zn 母合金の形で溶解することにより調整した。メッキ浴中の Al 濃度は 0~0.30% の間の 9 種の組成について実験を行なつた。浴温度は 465°C±5° にセットした。

メッキする鋼板は 50×30×0.3 mm の大きさとした。メッキ前の前処理は乾式フラックス法に準拠して行なつたが, 鋼板の酸洗は肉眼的には酸化膜のない鋼板を使用することにより行なわなかつた。鋼板はトリクレン脱脂後, 正確に秤量 (W_0) し, 予熱後 80°C に保持した 35% ($ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$) 水溶液中に 1 sec 程度浸漬し, その後 100~150°C に乾燥予熱を行なつた後, メッキ浴中に所定時間浸漬した。メッキ浸漬時間としては 10~3 600 sec の 9 種について行ない, メッキ処理中の鋼板はすべて静止状態においた。

メッキ後の鋼板は 0.05% のインヒビターを添加した 10% HCl 溶液中に 20~45 min Zn 皮膜が完全に除去されるまで浸漬した。メッキ皮膜除去後の鋼板は再び正確に秤量 (W) した。メッキ前の鋼板の重量 W_0 とメッキ

後の鋼板の重量 W との差 (ΔW) は, 鉄減量として従来の研究でも求められていたものである。すなわち鉄減量はメッキ処理中に合金層を形成するために消費された鉄分と Zn 浴中に溶出した鉄分との和である。またこれは Fe-Zn 相互反応中の総鉄反応量に相当するものである。

Zn 皮膜を溶解せしめた HCl 水溶液中の鉄分は, ロダンアンモンを発色試薬とした比色分析法によつて定量した。この分析によつて求められた鉄分は, HCl 水溶液に溶解せしめたメッキ鋼板のメッキ皮膜 (合金層および付着亜鉛層からなる) 中の鉄量を示す。一方, 合金層中の Fe 濃度と付着亜鉛層の Fe 濃度とでは, 前者が大約 5~40% Fe (生成される合金層の種類によつて異なる) であるのに対し, 後者は 0.007% Fe 以下となるようにメッキ浴を管理したので大きく異なる。このことから上述の分析によつて求めうるメッキ皮膜中の Fe 量は, ほぼ全量合金層中の鉄量 (ΔW_2) を示すと考えられる。

このようにして求めうる合金層中の鉄量 ΔW_2 を前述の Fe-Zn 間の相互反応量を示す重量差から差し引くことによつて, メッキ処理中に鋼板から Zn メッキ浴中に溶出した鉄量 ΔW_1 が求められる。すなわち $\Delta W_1 = \Delta W - \Delta W_2$ 。

以上, われわれが求めようとした定量値である総鉄反応量 (鉄減量) ΔW , 溶出した鉄量 ΔW_1 , 合金層中の鉄量 ΔW_2 の測定手順を簡単に述べたが, 本実験においては鉄溶出量を測定量間の引き算によつて求めていることからわかるように, 測定精度が問題となる。測定誤差の原因となるものとしては, 直示天秤のくるい e_0 , フラックス処理中にフラックスと反応する鉄 e_1 , HCl 水溶液中にメッキ板を浸漬している際にインヒビターの作用が不完全なために鋼板素地から HCl 水溶液中に溶出する鉄 e_2 , 比色分析の際の誤差 e_3 がある。このうち e_1 , e_2 についてはその量をあらかじめ求めておけば補正が可能である。すなわちこれらの誤差あるいは補正要因を e_0, e_1, e_2, e_3 とし, また実際の測定量である秤量重量差を $\Delta W'$, 分析 Fe 量を $\Delta W_2'$ とすれば, これらの誤差と求める $\Delta W_1, \Delta W_2, \Delta W$ との間には下式の関係がある。

$$\Delta W_2 = \Delta W_2' - e_2 \pm e_3 \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta W_1 = \Delta W' - \Delta W_2' \pm e_0 - e_1 \mp e_3 \dots\dots\dots (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta W &= \Delta W_1 + \Delta W_2 \\ &= \Delta W' \pm e_0 - e_1 - e_2 \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

実験結果の整理は算入不能の誤差項 e_0, e_3 の項を除いた (1)(2)(3) 式によつてすべて行なつた。

秤量誤差 e_0 は $\pm 0.05 \text{ g/m}^2$, フラックス中に溶出した Fe 量 e_1 は $0.073 \pm 0.014 \text{ g/m}^2$ であつた。HCl 水溶液

中に溶出した Fe 量 e_2 は 4.1 に詳しく論ずるが、メッキ浴中の Al 濃度の条件によつて個々異なる値が得られた。得られた値の幅は $0.33 \sim 0.06 \text{ g/m}^2$ であつた。

合金層の観察は、所定の時間メッキ浴中に浸漬した鋼板をメッキ浴から引き出した後、直ちに水冷して得たメッキ板サンプルについて行なつた。光学顕微鏡観察および電子顕微鏡観察はすべてメッキ板の断面組織について行なつた。エッチング液はおもに、アミルアルコール + 3% 硝酸溶液を用いた。

3. 実験結果

3.1 合金層の観察

亜鉛メッキ浴中へ鋼板を浸漬した場合に生成される合金層に関しては従来多数の研究発表がなされている。したがつて、ここではそのうちの代表的な文献⁶⁾²⁾³⁾および最新の Fe-Zn-Al 3元状態図⁷⁾にもとづいて、生成された合金層をなす金属間化合物の判定を行なつた。

合金層の観察結果をまとめて Fig. 1 に示す。Fig. 1 は浴中の Al 濃度と鋼板のメッキ浴中への浸漬時間により決定される合金層の種類を相図としたものである。ここで FeZn_7 化合物層は、後出の状態図では δ 相と δ_1 相とに区別されているが、本実験の範囲ではこれらの識別は困難であつたので、 FeZn_7 化合物と思われたものは

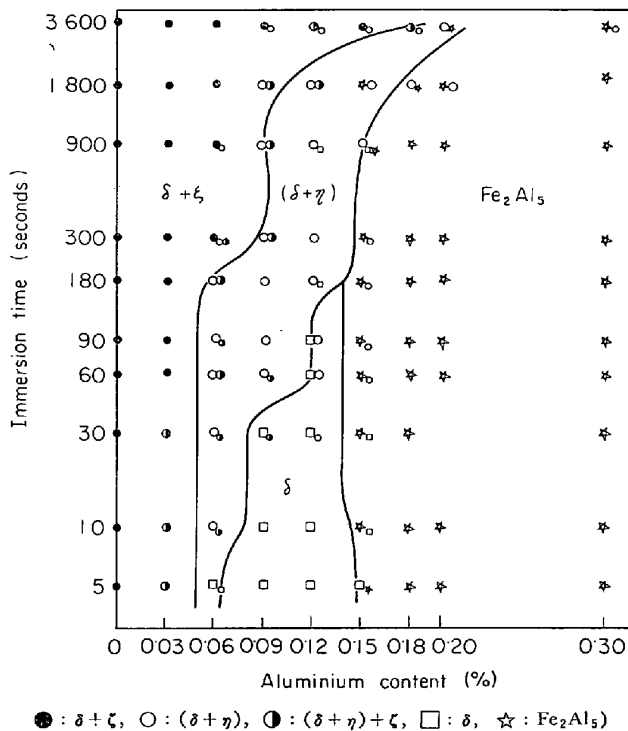


Fig. 1. The variation of phases appearing as alloy layer with aluminium content in galvanizing bath and immersion time of steel sheet in the bath. (bath temp.: 465°C)

CAMERON ら⁶⁾にならつてすべて δ 相 (Al を固溶する δ を含む) としてしるした。

Fig. 1 に示した各相の代表的組織写真を Photo. 1 ~ 5 に示す。すなわち Photo. 1 は亜鉛メッキ浴中に Al を含まない場合の組織であり、鋼板表面に Fe-Zn 化合物である δ 相と ζ 相が積み重なつて合金層をなしてあり、この上にメッキ浴組成である Zn (η) がのつている。Photo. 2 は δ 相の中に Zn 融液である η 相が入りこんだ

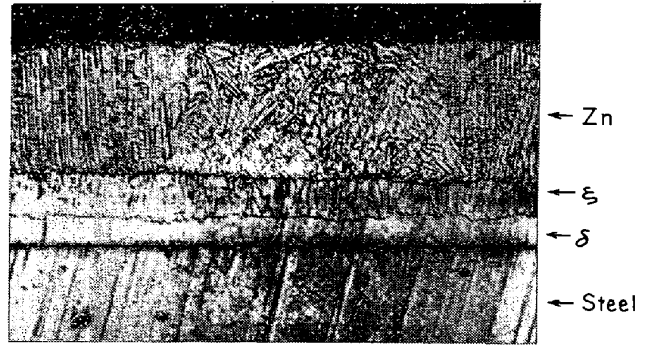


Photo. 1. Microsection of coating with an immersion time of 5 min and aluminium content of nil. (alloy layer phase: $\delta + \zeta$) $\times 200(7/9)$

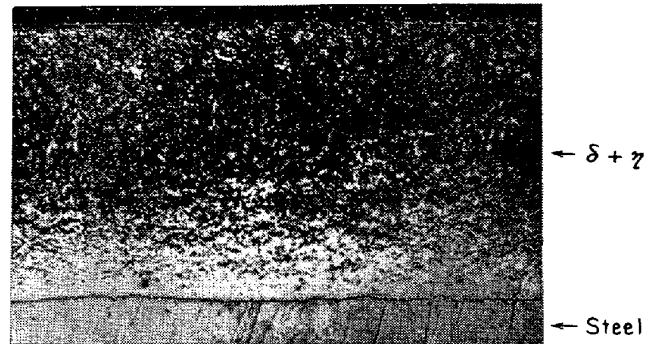


Photo. 2. Microsection of coating with an immersion time of 5 min and aluminium content of 0.12%. ((alloy layer phase: $(\delta + \eta)$) $\times 200(7/9)$

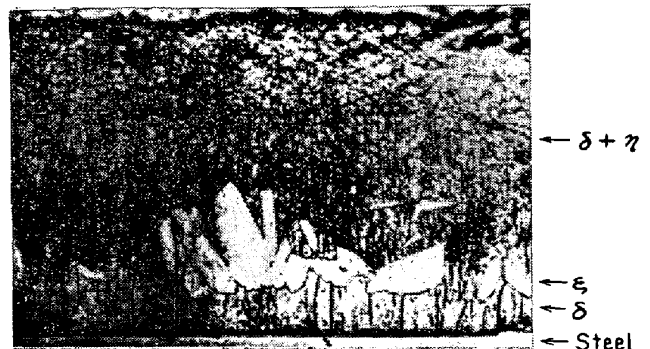


Photo. 3. Microsection of coating with an immersion time of 15 min and aluminium content of 0.09%. (alloy layer phase: $(\delta + \eta) + \zeta$) $\times 200(7/9)$

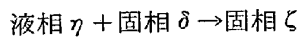


Photo. 4. Microsection of coating with an immersion time of 30 seconds and aluminium content of 0.12%
(alloy layer phase : δ) $\times 1000$ (7/9)



Photo. 5. Microsection of coating with an immersion time of 30 seconds and aluminium content of 0.15%
(alloy layer phase : Fe_2Al_5) $\times 1000$ (7/9)

ため δ 相が細くちぎれた形となつた ($\delta + \eta$) 相の合金層を示している. なおこの種の合金層は Al を含まないメッキ浴の場合には, メッキ浴の温度が 500°C 付近で現われることが知られている⁹⁾. Photo. 3 は ($\delta + \eta$) 相の内部に ζ 相の結晶ができた場合であり, Photo. 1 に示した $\delta + \zeta$ 相と Photo. 2 に示した ($\delta + \eta$) 相との中間段階とみなされる. なお以上 3 種の合金層の差異は, 包晶反応



に関連があると考えられる. つぎに Photo. 4 と 5 はそれぞれ δ 相または Fe_2Al_5 相と思われる合金層が形成されている場合を示しており, これらの合金層は前 3 者に比べ非常に薄いことがわかる. ことに Photo. 5 に示した Fe_2Al_5 と思われる化合物層は, 薄くほとんど黒い線としてしか識別できない²⁾³⁾が, 細かくみるとやや凹凸があり色はやや青味がかつていた. なお Photo. 5 とほぼ同一組織の合金層をレプリカ法により電子顕微鏡で観察した結果が後出 Photo. 7 である.

なお Fig. 1 におけるおのおのの領域の境界部では 2 つあるいは 3 つの領域の相が同時に記されているが, これ

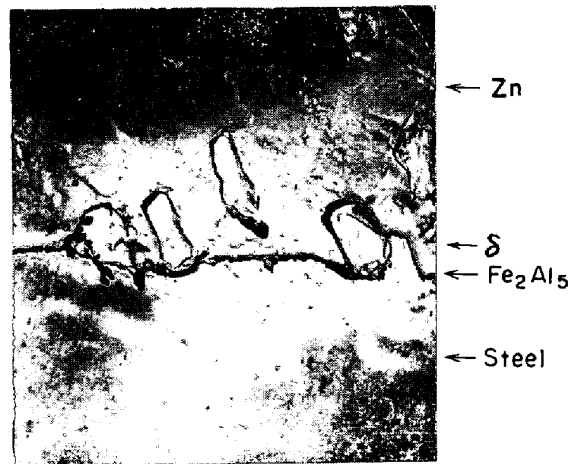


Photo. 6. Microstructure of interface between steel sheet and zinc with an immersion time of 5 seconds and aluminium content of 0.15%. Replica. (δ phase : horny, Fe_2Al_5 phase : adhering to steel sheet)
 $\times 5000$

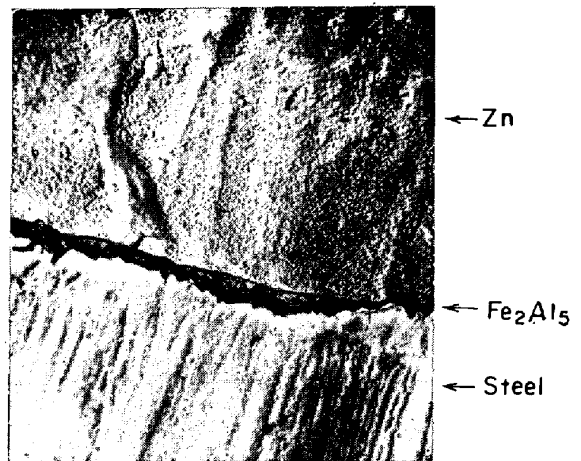


Photo. 7. Microstructure of interface between steel sheet and zinc with an immersion time of 30 seconds and aluminium content of 0.18%. Replica.
(alloy layer : Fe_2Al_5 phase) $\times 10000$

はこの境界部に相当する条件のもとでは, 鉄表面のミクロ的な場所の相異によつて, そこに形成される合金層をなす金属間化合物の相が異なることを示している. さらに図にも明らかなように合金層として形成される相の種類は, メッキ浴中の Al 濃度に依存することはもちろん, 鋼板のメッキ浴中への浸漬時間にも依存している.

実際の溶融亜鉛メッキ作業と関連の深い浴中の Al 濃度が 0.1 ~ 0.2%, 浸漬時間 10 sec 以下の場合に形成される合金層の電子顕微鏡写真を Photo. 6 と 7 に示す. Photo. 6 の組織は Fe-Zn 化合物である δ 相と Fe-Al 化合物である Fe_2Al_5 相とが共存している状態を示してい

るもので、 δ 相と Fe_2Al_5 相との合金層としての厚さの差異が明らかに現われている。Photo. 7は Fe_2Al_5 相と思われる境界層の断面写真であり、従来から予想されているようにち密な層をなしている。

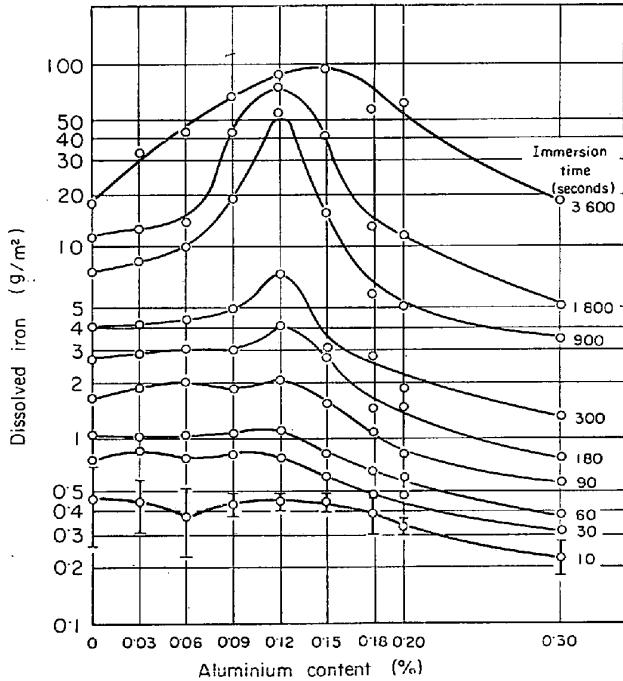


Fig. 2. The relation between dissolved iron into molten zinc and aluminium content in galvanizing bath. (bath temp.: 465°C)

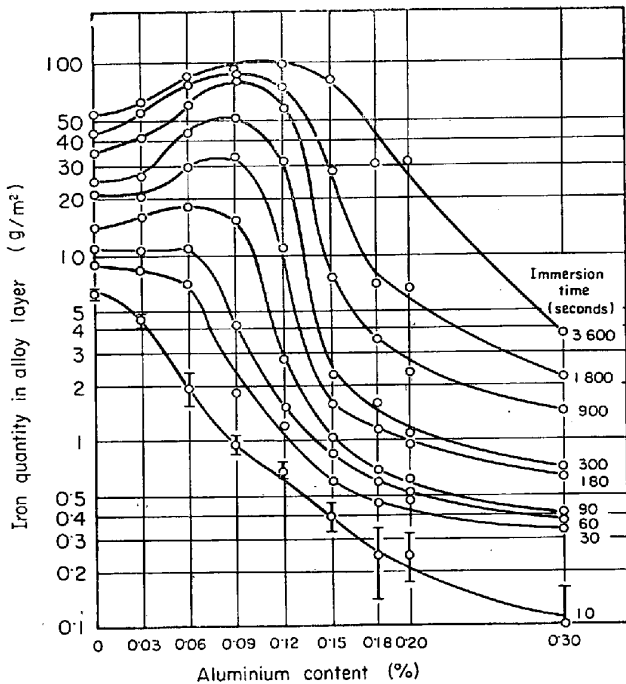


Fig. 3. The relation between aluminium content in galvanizing bath and iron quantity in alloy layer. (bath temp.: 465°C)

3.2 鉄溶出量および合金層中の鉄量の測定

鉄溶出量および合金層中の鉄量の Al 濃度およびメッキ浴中への浸漬時間による変化を Fig. 2 と 3 に示す*。また鉄溶出量および合金層中の鉄量の両者を加えた値、すなわち総鉄反応量を Fig. 4 に示す。この総鉄反応量は前記補正項 e_1 および e_2 の和だけ、鋼板の重量差から求める鉄減量の値と異なる。なお Fig. 2 と Fig. 3 中の各点は、浸漬時間が 10 sec の場合を除くと、おのおの 3 回の測定を行なつて得られた 3 つの値の平均値を示している。一方浸漬時間 10 sec の場合の測定値は、その測定絶対値が小さいため誤差率が大きいことが予想されたので、11 回の測定をくり返し、その平均値および標準偏差を求めた。得られた結果を Table 1 にまとめて示す。

Fig. 2 および Table 1 に見るように、連続溶融亜鉛メッキ操作との関連で重視される短時間浸漬の場合には、メッキ浴中の Al 濃度が増加するに従つて鉄溶出量は漸減の傾向にある。しかし合金層として Fe_2Al_5 層が形成される Al 濃度でも、鉄溶出量は従来予想されていたようには 0 とはならない。また長時間浸漬の場合には 0.12% Al でピークが生じているが、これは合金層の変化に起因する。すなわち合金層の中に融液が多量に浸入

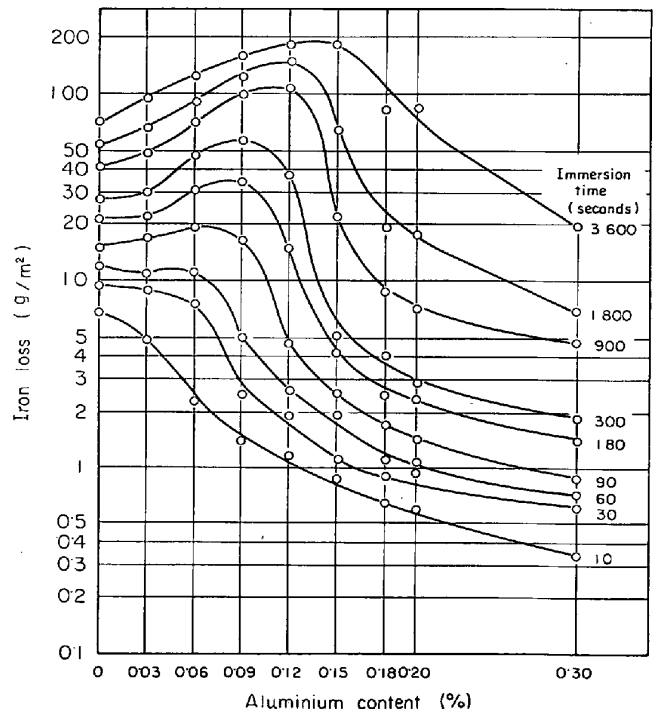


Fig. 4. The relation between iron loss (quantity of reacted iron with molten zinc) and aluminium content in galvanizing bath. (bath temp.: 465°C)

* この場合の鉄溶出量などの単位 g/m^2 は、亜鉛鉄板の目付量表示法として慣用されている鋼板の片面の面積で除した値ではなく、裏表両面の真の表面積で除したものを表わす。

Table 1. Relation between quantity of reacted iron with molten zinc and aluminium content in the bath.

	Al content in galvanizing bath (%)								
	0	0.03	0.06	0.09	0.12	0.15	0.18	0.20	0.30
ΔW_1	0.48 ± 0.22	0.45 ± 0.14	0.38 ± 0.15	0.44 ± 0.06	0.46 ± 0.05	0.45 ± 0.05	0.39 ± 0.09	0.33 ± 0.03	0.23 ± 0.05
ΔW_2	6.41 ± 0.38	4.48 ± 0.27	1.91 ± 0.40	0.96 ± 0.11	0.68 ± 0.05	0.39 ± 0.07	0.24 ± 0.10	0.24 ± 0.07	0.10 ± 0.06
ΔW	6.89	4.93	2.29	1.40	1.14	0.84	0.63	0.57	0.33

ΔW_1 : Quantity of dissolved iron (g/m^2), ΔW_2 : Iron quantity in alloy layer (g/m^2), ΔW : Iron loss (g/m^2).

している組織である ($\delta + \eta$) 相が生ずる場合に対応する。なおごく短時間浸漬の場合、鋼板の条件によつて浴中 Al 濃度が 0.12~0.15% 付近で鉄溶出量が異常に大きい場合があるが、これについての説明はいまだなしていない。

Fig. 3 に見るように合金層中の鉄量は、Al 濃度の増加に伴い減少している。また浸漬時間が長い場合の曲線には、浴中 Al 濃度が 0.09~0.12% 付近にピークがある。総鉄反応量を示す Fig. 4 に見るように、総鉄反応量は合金層中の鉄量によつて決定される部分が多い。ただし浴中の Al 濃度が高く浸漬時間が短い場合には、鉄溶出量と合金層中の鉄量とはほぼ同じ量となる。したがつてこの条件のもとでの総鉄反応量を評価する場合に、総鉄反応量が合金層中の鉄量をほぼ表わしていると考えられることは誤りとなる。このような総鉄反応量と合金層中の鉄量との関係についての実験結果は、SEBISTY ら¹⁴⁾の研究結果と一致する。

3.3 鉄溶出量、合金層中の鉄量の時間による変化

例として Fig. 5 に 0.12% Al の場合の浸漬時間と鉄溶出量、合金層中の鉄量との関係を両対数グラフにプロットした結果を示す。グラフに見るように、鉄溶出量と合金層中の鉄量との時間変化の傾向はほぼ一致している。このことは実験を行なつたどの Al 濃度のメッキ浴でもあてはまる。Fe-Zn 間の相互反応量の時間変化に関しては、HORSTMANN ら⁸⁾によればメッキ浴温度によつて、放物線法則に従う場合と直線則に従う場合とがあり、それぞれは合金層の組織がら密な δ 相と ζ 相の積み重なりである場合と粗な ($\delta + \eta$) 層である場合との差であるとしている。

一方、時間変化が放物線則をとるか直線則をとるかは Fig. 5 のような両対数グラフにおいては、直線の勾配が 0.5 であるか 1 であるかということになる。得られたデータを様々な浴 Al 濃度についてそれぞれ Fig. 5 に示したようなグラフにしてみると、両対数グラフにおける直線の勾配は Fig. 5 に見るように合金層の変化に従つて時間とともに変化する。

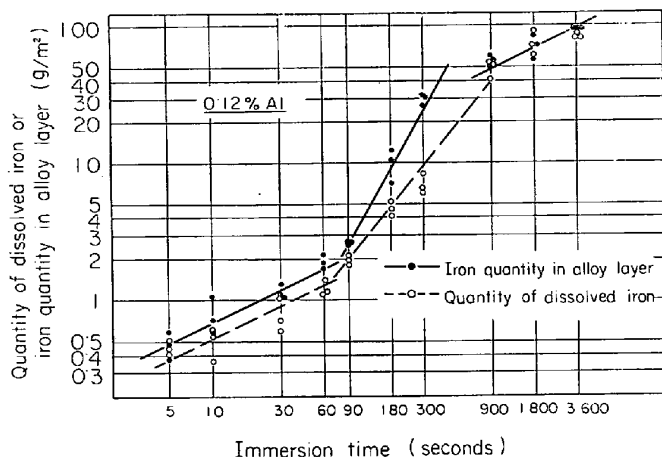


Fig. 5. The relation between dissolved iron or iron quantity in alloy layer and immersion time of steel sheet in the bath. (0.12% Al bath)

そこで著者は本実験の結果の整理に当たり、放物線時間法則をとるもの (勾配 0.5 型のもの) と直線時間法則をとるもの (勾配 1 型のもの) との 2 種に、得られた各直線を分類した。この結果 Fig. 1 の合金層の相図において、合金層が ($\delta + \eta$) 相あるいは ($\delta + \eta$) + ζ 相となることが示されている条件下ではすべて直線則型の時間変化をとり、合金層がその他の $\delta + \zeta$, δ , Fe_2Al_5 相となる場合には放物線型となることが判明した。ただし Fe_2Al_5 化合物が合金層となる 0.16% 以上の Al 濃度を持つ浴に 15 min 以上の浸漬を行なつた場合には、合金層は大部分 Fe_2Al_5 相からなつているが、一部 ($\delta + \eta$) 相のいわゆる outburst 組織が出るため、鉄溶出量、合金層中の鉄量はいずれも時間とともに直線的に増大する。

このような鉄-亜鉛相互反応量の時間変化に関しては Al を含まない浴について研究した HORSTMANN ら⁸⁾の研究の結果と、($\delta + \eta$) 相の出現が直線的時間法則に結びつくという点で一致する。また ($\delta + \eta$) 相の出現は拡散をたやすくするであろうという推論に結びつくことから、反応速度論的にもこの場合の両対数グラフにおける直線の勾配が、拡散律速を示す 0.5 という値をとらないことがうなずける。

3.4 メッキ浴中の Fe, Pb, Cd の影響

以上に述べた結果はすべて亜鉛メッキ浴の組成を Fe 濃度 0.007% 以下, Pb 濃度 0.22%, Cd 濃度 0.001% 以下に管理した Zn 浴について得られた結果である。

メッキ浴中の Fe を考えてみると, 実際のメッキ浴中には常にドロスが存在することからもわかるように, Fe は飽和している。このため Fe で飽和した Zn 浴の場合と未飽和な浴の場合との差異を知るため, Fe 飽和浴について実験を行なった。この際 Zn 浴中の Fe 飽和濃度は浴中の Al 濃度が増加するに従い減少する傾向があるので, Fe 飽和の条件にメッキ浴を調整するために添加した Fe 量は, Al 濃度 0~0.06% のメッキ浴では 0.035%, 0.09~0.15% のメッキ浴では 0.025%, 0.18~0.30% のメッキ浴では 0.020% とした。また Pb 濃度は 0.22% 一定とした。

浸漬時間が 10 sec の場合の, 浴中の Al 濃度による鉄溶出量および合金層中の鉄量の変化に関して得られた結果を Fig. 6 に示す。図に見るように鉄溶出量は浴中に鉄が飽和した場合にもそれほど小とはならない。溶融金属中への固体金属の溶出現象については, 従来固体金属元素が飽和するまでの溶出速度が論じられている⁹⁾¹⁰⁾。しかし固体金属の溶出は, 固体金属元素の飽和以後も系がより平衡な状態へ移行する形で継続されるはずである。Fig. 6 は飽和以後の溶出速度が, Fe-Zn 系では飽和以前とさほど変わらないことを示すものと考えられる。一方, 合金層中の鉄量は, Fe が飽和していてもいなくともほとんど変わらない。このようにメッキ浴中の Fe 濃度の Fe-Zn 間の相互作用におよぼす影響を知ることは, 溶出

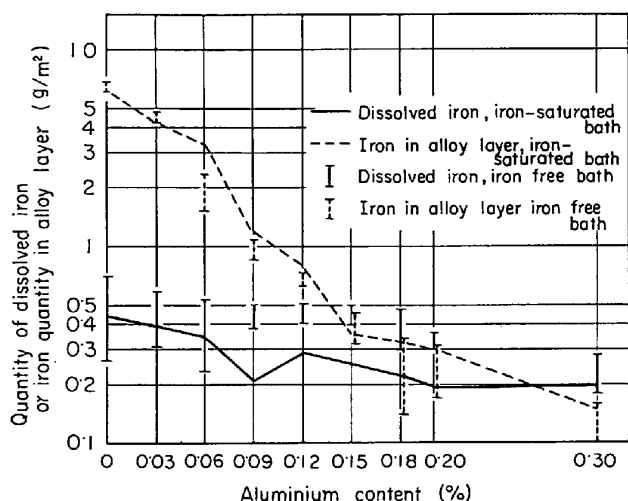


Fig. 6. Effect of iron content in molten zinc on the relation between quantity of dissolved iron or iron quantity in alloy layer and aluminium content in molten zinc. (immersion time: 10 seconds)

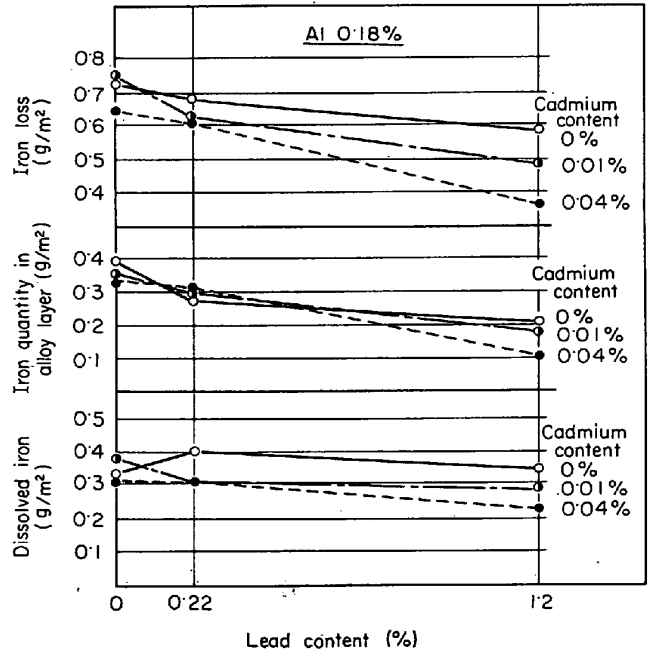


Fig. 7. Effect of lead and cadmium content in molten zinc on the relation between iron and zinc. (0.18% Al bath, 10 seconds immersion)

の機構を考える上で重要であるが, これについては次報でさらに検討する。なお上記のように浴中の Fe 濃度により Fe-Zn 間の反応 (鉄減量) はあまり大きな影響を受けないという結論は, HAUGHTON⁹⁾ による研究結果と異なる。これは HAUGHTON による実験では, Fe を飽和させる際にメッキ浴の分析 Al 濃度が同時に下つており, このための鉄減量の増大を Fe による影響であるとしたためと思う。なお本実験の場合は, Fe 添加後浴の Al 濃度を分光分析してその Al 濃度を用いて検討を行なっている。

メッキ浴中の Pb 濃度を 0%, 通常の場合である 0.22%, 飽和濃度である 1.2% と 3 種類に変えた場合, および Cd 濃度を 0%, 低い水準としての 0.01%, 高い水準としての 0.04% と 3 種類に変えた場合の Fe-Zn 間の相互作用の変化についての実験も行なつた。

例としてメッキ浴 Al 濃度 0.18% の場合に得られた結果を Fig. 7 に示す。図にも見るようにメッキ浴中に Pb, Cd が含まれることにより鉄溶出量, 合金層量はふえるということはない。

4. 考 察

4.1 誤差およびメッキ皮膜除去法について

実験方法の項にも記したが, 本実験の独自性は総鉄反応量を鉄溶出量と合金層中の鉄量とに分離測定したことにある。この測定技術のうち, HCl 水溶液に合金層を

Table 2. Iron loss during immersion of galvanized sheet in HCl solution.

	Al content in galvanizing bath (%)								
	0	0.03	0.06	0.09	0.12	0.15	0.18	0.20	0.30
t_1	9	10	12	13	14	15	16	17	20
t_2	20	20	20	20	25	30	35	40	45
e_2	0.33	0.22	0.22	0.06	0.10	0.12	0.12	0.13	0.18

t_1 : Immersion time in HCl solution required to remove 90% of zinc layer. (min)

t_2 : Immersion time in HCl solution required to remove zinc layer thoroughly. (min)

e_2 : Iron loss during immersion in HCl solution for t_2 min. (g/m^2)

含めてメッキ皮膜を溶解させる際、未反応の鋼板素地が HCl 溶液に溶解することを防止することが重要なポイントとなる。

この方法に類するものとしては JIS H 0401 亜鉛付着量試験法に塩化アンチモン法があり、従来のメッキに関する研究では大部分がこの塩化アンチモン法を用いて鉄減量を求めている。しかしこの塩化アンチモン法はメッキをしていない鋼板が HCl 溶液へ溶出することを防止するには有効だが、メッキ板の亜鉛皮膜除去用としては不完全なものである。すなわち本実験の場合のようにメッキ皮膜を合金層を含めて完全に溶解することを目的として、メッキ板を HCl 水溶液へ 20 min 以上浸漬すると、鋼板から $150\text{g}/\text{m}^2$ もの Fe が HCl 溶液に溶解してしまう。したがってこのような条件下では、われわれの扱う $1\text{g}/\text{m}^2$ 以下の測定量は求め得ない。このため有機インヒビターを含む 10% HCl 水溶液をメッキ皮膜除去用に用いることとした。

さらに合金層を含むメッキ皮膜の溶解除去所要時間はメッキ浴の Al 濃度により変化する。すなわち Fe_2Al_5 化合物を HCl 水溶液に溶解するには、 ζ あるいは δ 化合物を溶解するより時間がかかる。またこの溶解しがたい化合物層を溶解している間に若干の Fe が鋼板素地から溶出するものと考えられる。すなわち、メッキ皮膜溶解中にインヒビターの作用が不完全なために溶出する Fe 量である補正項 e_2 はメッキ浴 Al 濃度により異なる。このためメッキ皮膜溶解時間の選定および補正項 e_2 を求めるための実験を行なった。Table 2 に得られた結果を示す。表中の t_2 と t_1 との時間差、すなわち残存した約 10% の亜鉛皮膜を除去する間に、 e_2 の値だけ鋼板から Fe が溶出することになる。実験結果はすべてこの e_2 の値を(1)式に従って、分析測定値 $\Delta W_2'$ からさし引くという補正を行なった後の結果である。

Table 1 に示した浸漬時間 10 sec の場合の、各データの平均値に対する標準偏差の大きさを検討すると、鉄溶出量に関しては低 Al 濃度側、また合金層中の鉄量に関しては高 Al 濃度側の誤差が非常に大きいこと

がわかる。Al 低濃度側で鉄溶出量の誤差が大きいのは、この条件下では鉄溶出量に対しておよそ 10 倍の量をもつ総鉄反応量と合金層中の鉄量との差から、鉄溶出量を求めていることに起因する。すなわち合金層中の鉄量を求める比色分析の際 1% の誤差が生じたとすると、この誤差が鉄溶出量に対しては 10% の誤差を導くという結果になるからである。また高 Al 濃度側で合金層中の鉄量の誤差が大きいのは、 Fe_2Al_5 の非常に薄い合金層に対しては、補正項である e_2 の値が Table 2 に見るように、合金層中の鉄量と同等の大きさを持つためと考える。

4.2 Al 添加による合金層の変化について

Al を添加した Zn 浴と Fe との間に形成される合金層の組成については、様々な研究がなされほぼ定説ができてきたように思える。すなわち HORSTMANN⁴⁾ は 0.5% Al 添加浴にて最初に形成される合金層は Fe_2Al_5 層であることを見出した。また CAMERON と ORMAY⁶⁾ は Al を含む Zn 浴と Fe との間に形成される合金層について系統的に調べ、14 種の合金層を判別しそれぞれの生成条件を明らかにした。このうち本実験の試料と同等な 0.04% C の鋼材を 0.47% の Al を含む 440°C に保持したメッキ浴に 30 sec 浸漬した場合の合金層は、顕微鏡により観察できるほどの合金層はほとんどなく、部分的に Fe_2Al_5 相が見られたり、 δ 相の局所的な発達認められたとしている。一方 HAUGHTON³⁾ は 0.1% ないし 0.2% の Al を含む 450°C に保持した浴に 1 ないし 5 min 浸漬すると 0.2μ 程度の Fe_2Al_5 からなる層ができることを報告している。また BORIZILLO と HAHN²⁾ は最近 0.20~0.30% Al 浴へ 20 ないし 320 sec 浸漬した場合に形成される合金層について研究を行ない、それぞれがほとんど Fe_2Al_5 相からなっていることを X 線的に解明した。このほか様々な研究があるが、総じていえば Al を含む Zn 浴において Fe-Zn 間の反応を抑制する合金層は、化学分析、X 線回折、XMA 分析により、 Fe_2Al_5 相よりなっているとされている。

一方、いかなる合金層が形成されるかを予測するには

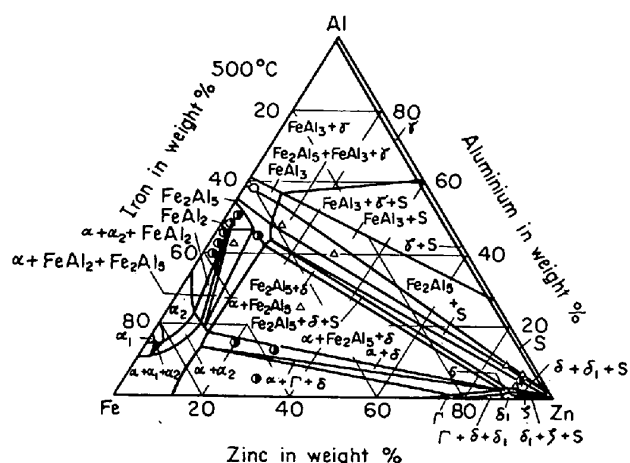


Fig. 8. Isothermal section at 500°C.

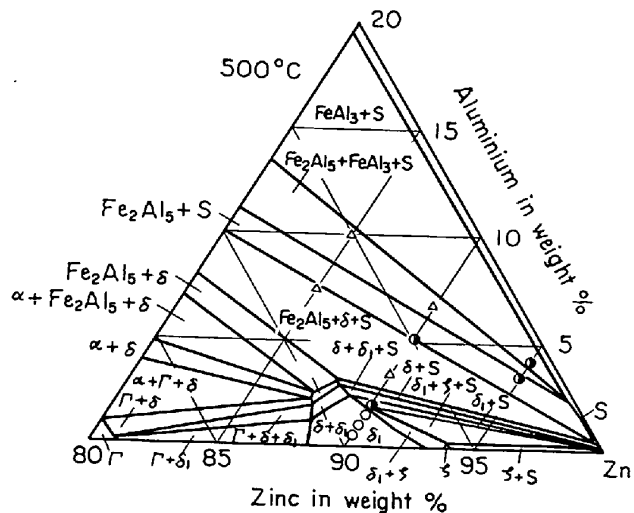


Fig. 9. Isothermal section in the rich-zinc corner at 500°C.

Fe-Zn-Al 3元状態図を用いることが便利である. Fe-Zn-Al 3元状態図としては RENNHACK¹¹⁾ によるものと KÖSTER と GÖDECKE⁷⁾ によるものなどがあるが、ここでは最近発表された KÖSTER と GÖDECKE による状態図を Fig. 8 と 9 に紹介して考察を進めたい. Fig. 8 と 9 に見るように Zn 側のすみにおいて存在しうる Al 化合物は Fe₂Al₅ 相であり、CAMERON⁶⁾ や HORSTMANN¹⁰⁾ が条件により存在すると考えた Fe-Zn-Al 3元化合物は存在しない. また Fe-Al の各種化合物への Zn 固溶度が非常に大きいことが認められる.

また合金層は、原則として 3 元状態図上でメッキ浴組成を示す点と Fe 側頂点とを結ぶ線上に存在する相からなり、これらの相は状態図通り Fe 側から層状に重なって Zn 浴へ連なる形で合金層をなしているはずである. すなわち Fig. 9 にこの原則を適用すれば、浴中の Al 濃度が 0.30% 以下の Zn 浴と Fe との界面に形成される

合金層は、すべて Fe 側から Γ , δ_1 , ζ 相が順に並ぶはずである. しかしメッキ浴中の Al 濃度が 0.30% 以下の場合について研究した本研究および多数の文献における実験結果は、 Γ , δ , ζ 相が層状に並んだ合金層は、Al 濃度がごく低い場合 (0.03% 以下) あるいは浸漬時間が長い場合にのみ存在すること、浸漬時間が短い場合には Fe₂Al₅ 相あるいは δ 相が合金層として存在することを示している. このように、短時間浸漬の場合の合金層の解釈に、原則的な平衡状態図の適用はむりであるが、これについてはつぎのような解釈も可能かと思う. すなわち Fig. 9 において Zn 融液 (*S*) と接する相域は、Al 濃度の変化に従い高 Al 濃度側から、(Fe₂Al₅+*S*), (Fe₂Al₅+ δ +*S*), (δ +*S*), (δ + δ_1 +*S*), (δ_1 +*S*), (δ_1 + ζ +*S*), (ζ +*S*) の 7 種に変化している. 一方、固体 Fe と溶融 Zn とが接した場合、平衡状態への推移は拡散が容易な Zn 融液側から順に達成されることが予想される. したがってメッキ浴への浸漬時間がごく短い場合には、上記の 7 つの相域において融液 *S* 相でない固相が、メッキ浴中の Al 濃度の変化に応じてそれぞれ Zn 浴 と Fe との界面に最初に形成される合金層として現われるものと考えられる.

このような推察をさらに行なえば、浸漬時間の増加による合金層をなす相の変化も予測できる. すなわち平衡状態へ近づくことにつながる浸漬時間の増加は、平衡状態図において合金層を示す相域が Fe 側に動くことに連がる. 具体的には合金層をなす相が、時間とともに Fe₂Al₅ 相から δ 相さらに (δ_1 + ζ) 相へ変化することが予測できる. 以上のような平衡状態図にもとづく推論は、本研究では δ 相と δ_1 相との判別ができなかったことを考え合わせれば、Fig. 1 に示した合金層に関する相図とよく一致する.

4.3 潜伏時間 (incubation period) について

Al を含む Zn 浴に浸漬された鋼の表面には、最初に非常に薄い Fe-Al 化合物からなる合金層ができること、またこの合金層が存在している間は Zn 浴による鋼の浸食が非常に小さいこと、および HORSTMANN¹⁾ のいうように、抑制作用をもたらす合金層は一定時間後に崩壊してこの時間の後に非常に強い Zn による浸食が起りさらに長時間の後には再びゆつくりとした軽い浸食となることはよく知られている²⁾³⁾⁶⁾¹²⁾. またこの抑制作用の強い Fe-Al 化合物よりなる合金層の安定な時間は、研究者によつてさまざまに呼ばれているが、HERSHMANN¹²⁾ は潜伏時間 (incubation period) と名づけている.

実用的には一般の連続薄板亜鉛メッキラインでは、浸漬時間が潜伏時間 (incubation period) 内の条件で行な

われており、したがって合金層が非常に薄く密着性のよいメッキ皮膜が得られている。

本研究の場合、3.3 で述べた鉄溶出量および合金層中の鉄量の浸漬時間に対する変化を両対数グラフで表わした図 (たとえば Fig. 5) において、直線の勾配が 0.5 型から勾配 1 型に遷移するまでの時間を潜伏時間と考えてみる。この仮定は、Al による抑制効果が破れると合金層の発達放物線型から直線型に変わり、合金層が一時的に非常に発達しやすくなるという HERSHMANN の総説¹²⁾によっている。

この考えに基づいて実験結果をまとめてみると、浸漬時間が短い場合に形成される非常に薄い合金層が δ 相である場合 (メッキ浴 Al 濃度が 0.09~0.14% の場合) の潜伏時間は約 30 sec~1 min であり、合金層が Fe_2Al_5 相である場合 (メッキ浴 Al 濃度 0.15% 以上の場合) は約 5 min の潜伏時間があることが判明した。

この潜伏時間の長さは、HERSHMANN¹²⁾ によりとりまとめられた種々の文献において求められている潜伏時間に関する表において、本研究の試料の場合と同じように圧延後焼もどされた試料に対して求められている値と比較すると大略一致する。すなわち HORSTMANN¹⁾ によれば、潜伏時間は浴温 450°C でメッキ浴 Al 濃度 0.1% のとき 0.5 min であり、Al 濃度 0.2% のとき 4 min であるとされている。また HAUGHTON³⁾ によれば、潜伏時間は浴温 450°C でメッキ浴 Al 濃度が 0.11% のとき 1 min 以内であり Al 濃度 0.19% のときは 5 min 以上であると報告されている。

このようにメッキ浴 Al 濃度が約 0.1% 以上の場合には、Fe-Zn 間の相互反応が抑制される潜伏時間が存在し、その場合 δ 相が合金層として形成される場合と Fe_2Al_5 相が形成される場合とでは、潜伏時間が異なることが明らかとなった。

4.4 鉄溶出量、合金層中の鉄量の絶対値について

実際の連続溶融亜鉛メッキにおける操業に対応する条件であるメッキ浴 Al 濃度 0.1~0.3%、浸漬時間 10 sec 以下の場合の鉄溶出量および合金層中の鉄量は Fig. 2 と 3 に見るように両方とも 0.1~0.5 g/m² 程度の値をとる。この値について以下検討を行なう。

鉄溶出量 0.1~0.5 g/m² という値は、どの程度のドロロス発生量につながるかをまず考えてみる。1 カ月間に 1 つのメッキラインで処理する鋼板の裏表とももの処理表面積はおおよそ 4×10^6 m² 程度となると考えられるので、これとたとえば 0.1 g/m² という鉄溶出量値をかけ合わせれば、月に鋼板から浴中に溶出する Fe の総量 400 kg が求められる。この Fe は金属間化合物を形成し、その

化合物が Zn 浴と分離しきれない形のものでドロロスであり、ドロロス中の Fe 濃度はおおよそ 1~3% 程度が多い。したがって鉄溶出量 0.1 g/m² のメッキラインでは月間 400 kg の鉄溶出が起こり、これはおおよそ 40~13 t のドロロス発生につながるということになる。なおこの推定ドロロス発生量は実際の場合とほぼ同等なものとなる。このように SEBISTY ら⁴⁾ はほとんど問題にならないのではないかと考えた鉄溶出量を正確に求めることにより、実際に発生するドロロス量と対応させることができた。

つぎに合金層中の鉄量として求められた値について検討する。例として Photo. 7 に示した 0.18% Al 浴、30 sec 浸漬の場合について検討すると、この条件のもとでの合金層中の鉄量は Fig. 3 に見るように 0.45 g/m² である。またこの際にできる合金層は Fe_2Al_5 相であり、その Fe 濃度は 3 元状態図⁷⁾ から 45% 程度と推定される。したがって合金層の重量は 1 g/m² ということになる。一方、 Fe_2Al_5 相の密度は 4.2 g/cm³ である²⁾ と報告されている。ゆえに求める合金層の厚みとしては、重量を密度で割った値である 0.24 μ という値が得られる。この 0.24 μ という値は Photo. 7 において観察される合金層の厚みとよく一致する。このように本実験で求めた合金層中の鉄量は、合金層をなしている金属間化合物の Fe 濃度と密度がわかれば合金層の厚さに換算できる。ちなみに δ 相の Fe 固溶度は約 10% で密度は 7.24 g/cm³、 ζ 相の Fe 固溶度は約 6% で密度は 7.15 g/cm³ である。

5. 総 括

連続亜鉛メッキの際には、溶融 Zn 中へ Fe が溶出することによつて、かなりの量のドロロスが発生する。この有害なドロロスの量を減少させることを目的として、われわれは種々の条件下でメッキ浴中に溶出する鉄量を求めることとした。得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 本研究に用いたわれわれの方法によれば、溶融 Zn と固体 Fe との間の反応に起因する鉄減量 (iron loss) は、溶出した鉄量と合金層中の鉄量との 2 つの定量値に分離可能である。

(2) 実際の連続亜鉛メッキに対応する条件下では、鉄溶出量と合金層中の鉄量とは、どちらも 0.1~0.5 g/m² の範囲の値をとる。たとえば 0.18% Al の浴に 10 sec 浸漬した場合には、鉄溶出量は 0.39 ± 0.09 g/m² となり、合金層中の鉄量は 0.24 ± 0.10 g/m² となる。

(3) 得られた鉄溶出量の値は、実際の場合に発生するドロロスの量にかなりよく対応する。

(4) Fe, Zn 間に形成される合金層は、Zn 浴中の Al

濃度が 0.09~0.14% の場合は δ 相, 0.15% 以上の場合は Fe_2Al_5 相からなっている。

(5) メッキ浴 Al 濃度が約 0.10% 以上の場合には, Fe-Zn 間の相互反応が抑制される潜伏時間が存在し, その時間は合金層として形成される相が δ 相の場合には 30 sec~1 min であり, Fe_2Al_5 相の場合には約 5 min である。

(6) Fe-Zn 相互反応の時間による変化は, 合金層に ($\delta + \eta$) 相が形成される場合には直線的な変化を見せるが, その他の場合には時間に対して放物線的に変化する。

(5) Zn 浴中に含まれる Pb, Cd により鉄溶出量, 合金層中の鉄量は変化しない。

最後にこの研究の進行に当たり, 三井金属中研の方々に種々の助言, ご援助をいただきましたことを深く感謝します。また熱心に実験に協力された内堀豊一氏に感謝します。

文 献

- 1) D. HORSTMANN: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1965), p. 297
- 2) A. R. BORIZILLO and W. C. HAHN Jr.: Trans. ASM, 62 (1969), p. 729
- 3) M. A. HAUGHTON: Proc. 2nd Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing (ZDA), 59, [Industrial Newspapers Ltd.]
- 4) J. J. SEBISTY and J. O. EDWARDS: Proc. 5th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing (ZDA), 213, [Industrial Newspapers Ltd.]
- 5) J. J. SEBISTY and R. H. PALMER: Proc. 6th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing (ZDA), 215, [Industrial Newspapers Ltd.]
- 6) D. I. CAMERON and M. K. ORMAY: Proc. 6th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing (ZDA), (1962), 276 [Industrial Newspapers Ltd.]
- 7) W. KÖSTER and T. GÖDECKE: Proc. 9th Int. Conf. on Hot Dip GALVANIZING (ZDA), (1971),

128 [Industrial Newspapers Ltd.]

- 8) D. HORSTMANN: Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 1531
- 9) 佐野, 三宅, 小西: 日本金属学会誌, 24(1960), p. 452
- 10) 川勝, 山口: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 1387
- 11) E. H. RENNHACK: Trans. AIME, 221 (1961), p. 775
- 12) A. A. HERSHMANN: Proc. 8th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing (ZDA), (1969), 3 [Industrial Newspapers Ltd.]

討 論

【質問】 北大工 西田恵三

1. 予稿の図で, 浴中の Fe 分を無視してもよいとみてよいか。
2. 電顕写真で 0.18% Al で Fe_2Al_5 層の外側が何も無い (Zn 浴) とするといかなる様式で Fe が浴中に放出されるか。
3. 0.15% Al で部分的に δ_1 層があるのは, δ_1 層の下には Fe_2Al_5 層はないのか, そして δ_1 層のない場合はそれがあるのか?

回 答

1. 鉄溶出量は Fig. 6 にも示したように浴中の Fe 分によりむろん変化する。本報告では浴中の Fe 濃度を 0~0.007% に保持しており, Fe 分は誤差要因とはなるが Fig. 6 の例にもみるように鉄溶出量の浴中 Fe 分による変化が少ないので無視しうるものと考え。
2. Fe 原子は Fe_2Al_5 化合物中を拡散して Zn 浴界面に達し, 次々と放出されるものと考えが詳しい機構はわからない。なお合金層として形成される金属間化合物は, その軸が成長方向に一致する異方性を持つことが多いので拡散は比較的容易なものとされている。
3. Photo. 6 に見るように δ 層と Fe_2Al_5 層は層状に重なったものでなく, その占める場所がいりまじったものとなっている。これは Fig. 9 に示す 3 元状態図上でも ($\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \delta$) なる領域があることからもうなずける。 δ 層がない場合は, 非常に薄く観察がむずかしくとも Fe_2Al_5 層があると考え。